

УДК 543.253

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ТИТАНА В СИСТЕМЕ Ti – C- N В РАСТВОРАХ ХЛОРОВОДОРОДНОЙ И АЗОТНОЙ КИСЛОТ

Д.И.Курбатов, Л.Ю.Булдакова, Е.В.Поляков, В.А.Жиляев, А.С.Пичугина
Институт химии твердого тела УрО РАН
620219, Екатеринбург, ГСП-145, Первомайская, 91

Поступила в редакцию 12 ноября 2002 г.

Методом вольтамперометрии с угольно-пастовым электроактивным электродом (УПЭЭ) изучено анодное растворение карбидов, нитридов и карбонитридов титана в растворах хлороводородной и азотной кислот. Электрохимическое растворение этих соединений протекает с участием электролита. Лимитирующей стадией анодного растворения в хлороводородной кислоте является диффузия, в азотной – образование на поверхности гидратированных оксидов титана.

Курбатов Дмитрий Иванович – главный научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ.

Область научных интересов: электроаналитическая химия, химически модифицированные электроды, спектрофотометрия.

Автор более 300 научных работ.

Булдакова Лариса Юрьевна – старший научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: вольтамперометрия, химически модифицированные электроды, комплексообразование, анализ.

Автор более 70 научных работ.

Поляков Евгений Валентинович – заведующий лабораторией физико-химических методов анализа Института химии твердого тела УрО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: теория реакционной способности микроколичеств элементов в гетерогенных водных системах, проблема определения форм состояния, разделения и концентрирования элементов.

Автор более 110 публикаций в отечественных и зарубежных изданиях и 6 изобретений.

Жиляев Виктор Александрович – ведущий научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: реакционная способность твердого тела.

Автор более 150 научных работ.

Пичугина Анна Семеновна – студентка химического факультета Уральского государственного университета.

Автор 4 научных работ.

Большинство работ по изучению коррозии основано на переведении объекта исследования в раствор [1]. В этом случае наряду с растворением поверхностного слоя не исключено растворение и более глубоких слоев исследуемого образца. Особенно большим недостатком прямых коррозионных измерений является то, что анализируется раствор, а полученные данные относят к поверхностному слою, непосредственно контактирующему со средой.

В данной работе приводятся результаты анодного растворения титана в системе Ti-C-N в растворах хлороводородной и азотной кислот различной концентрации методом вольтамперометрии с угольно-пастовым электроактивным электродом (УПЭЭ), позволяющим исследовать поверхностный слой образца без переведения его в раствор, и изучения механизма электрохимического растворения поверхностного слоя исследуемого образца.

Экспериментальная часть

В работе применен полярограф ПУ-1. В качестве индикаторного электрода использовали УПЭЭ, активная часть которого состояла из плотно набитой в указанную полость тщательно перемешанной смеси изучаемого вещества, спектрально чистого графита и связующего - вазелинового масла, взятых в соотношении 1:4:2 по массе соответственно. Химический состав образцов приведен в табл. 1.

Фазовый состав образцов контролировали рентгенографически при помощи дифрактометра ДРОН-УМ1.

Таблица 1
Химический состав соединений системы Ti-C-N

Элемент	Содержание, %		
	Карбид титана	Карбонитрид титана	Нитрид титана
Титан	80,5	79,1	79,3
Углерод	18,1	9,7	-
Азот	-	11,1	19,8
Кислород	1,5	0,3	0,6

Вспомогательным электродом и электродом сравнения служили насыщенные хлоридсеребряные электроды ЭВЛ - 1М1 и ЭВЛ - 1М3.

Исследования проводили в растворах 1,0-9,0 М хлороводородной и 0,5- 3,0 М азотной кислот, квалификации «х.ч.». Растворы готовили на дистиллированной воде.

УПЭЭ поляризовали в катодном режиме от +0,4 до -1,2 В, в анодном - от 0,0 до +1,6 В.

Результаты и их обсуждение

Для интерпретации данных, полученных при анодно-катодной поляризации исследуемых образцов, предварительно было изучено вольтамперометрическое поведение соединений титана в его известных валентных состояниях. В качестве таковых были применены металлический титан, TiO_2 , Ti_2O_3 (Ti_3O_5). Показано, что TiO_2 при катодной поляризации образует волну при -0,3 В, при анодной поляризации TiO_2 волн не образует, так как находится в своем высшем валентном состоянии. Анодная волна Ti_2O_3 регистрируется при +0,6 В, сигналов же восстановления до $Ti(II)$ при катодной поляризации не наблюдалось.

При катодной поляризации УПЭЭ, содержащего карбиды, нитриды и карбонитриды титана в 1,0-2,0 М растворах хлороводородной кислоты, на вольтамперограммах сигналов восстановления не наблюдалось. В растворе 3М хлороводородной кислоты на анодной ветви поляризационных кривых TiC и $TiCN$ появляется сигнал при $E = +0,6$ В,

аналогичный окислению $Ti(III)$ с поверхности Ti_2O_3 .

При увеличении концентрации хлороводородной кислоты волна окисления $Ti(III)$ появляется у всех образцов (TiC , TiN , $TiCN$), а также наблюдаются сигналы на катодной ветви при $E = -0,3$ В, соответствующие восстановлению $Ti(IV)$ с поверхностного слоя.

Это указывает на то, что в поверхностном слое образцов системы $Ti-C-N$ титан находится в виде оксидов в трех- и четырехвалентном состояниях.

Изучение зависимости токов растворения образцов карбидов, нитридов и карбонитридов титана в зависимости от концентрации хлороводородной кислоты показывает, что карбид и нитрид титана обладают примерно одинаковой коррозионной устойчивостью. В 1,0-3,0 М растворах они практически нерастворимы, в более концентрированных растворах хлороводородной кислоты наблюдается резкий рост тока анодного растворения карбида титана. Нитрид титана во всем изученном интервале концентраций данной кислоты достаточно устойчив.

Анализ вольтамперограмм анодного растворения образцов системы $Ti-C-N$ в соответствии с кинетическим уравнением Одюбера [2] и зависимостью величины анодного тока от времени пребывания изучаемого образца в электролите (t - критерий) [3] позволил установить, что в процессе анодного растворения карбида, нитрида и карбонитрида титана участвует электролит - хлороводородная кислота.

Изучение зависимости тока растворения от времени (t - критерий) подтверждает, что наиболее интенсивно происходит растворение карбида титана. Лимитирующей же стадией процесса анодного растворения является диффузия.

Ниже в табл.2 приведены значения потенциалов восстановления-окисления известных и изучаемых соединений титана и величины тока анодного растворения титана в 5,0 М хлороводородной кислоте.

Таблица 2
Потенциалы и токи анодно-катодной поляризации образцов системы $Ti-C-N$ в 5 М HCl

Поляризация	Потенциал, В					Ток, мкА			
	Ti_3O_5	TiO_2	TiC	TiN	$TiCN$	TiC	TiN	$TiCN$	$TiN(3M HNO_3)$
Катодная	-0,3	-0,3	-0,3	-0,3	-0,3	-	-	-	-
Анодная	+0,6	-	+0,6	+0,6	+0,6	416,0	36,0	68,0	24,0

Из табл.2 следует, что наиболее коррозионно устойчивым в системе $Ti-C-N$ в растворах хлороводородной кислоты является нитрид титана.

Проведенные исследования вольтамперометрического поведения образцов системы $Ti-C-N$ в растворах азотной кислоты показали, что волна

восстановления $Ti(IV)$ наблюдается при потенциале - 0,3 В, на анодных кривых волна окисления $Ti(III)$ обнаружена при потенциале +0,6-(+0,7) В.

В растворах азотной кислоты в интервале концентраций 0,5 – 3,0 М сигналы анодной и катодной волн нитрида титана выражены слабо, карбида титана - несколько заметнее. Карбонитрид титана в 0,5 – 1,0 М растворах азотной кислоты устойчив, а в растворах кислоты с концентрацией более 2,0 М происходит заметное увеличение токов окисления – увеличение растворимости образца. В изученных пределах концентрации азотной кислоты нитрид титана электрохимически устойчив.

Показано, что электролит – азотная кислота – принимает непосредственное участие в электрод-

ной реакции процесса анодного растворения образцов системы $Ti-C-N$. Лимитирующей стадией процесса растворения является образование на поверхности образцов пленки гидратированного оксида титана.

Таким образом, анодное растворение поверхностных слоев образцов системы титан-углерод-азот в растворах хлороводородной и азотной кислот протекает с участием соответствующего электролита. Установлено, что лимитирующей стадией растворения в растворах хлороводородной кислоты является диффузия, в растворах азотной кислоты – образование на поверхности гидратированного оксида титана. Меньшей анодной растворимостью в данных кислотах обладает нитрид титана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Николаенко И.В. Химическая устойчивость микроволновой керамики в неорганических кислотах / И.В. Николаенко, А.П.Штин, Г.П.Швейкин// Семинар СО РАН – УрО РАН “Термодинамика и неорганические материалы»: Тез.докл. Новосибирск, 2001. С.48.
2. Одюбер Р.И. Механизм анодного растворения // Изв.АН СССР: Труды 4-го совещания по электрохимии.

Москва, 1-6 октября 1956 г. М.1959. С.410-413.

3. Рождественская З.Б. Исследование кинетики катодного восстановления окиси меди с применением минерально-угольного пастового электрода / З.Б.Рождественская, В.Б.Сигитов // Электрохимия. 1979. Т.15, вып.10. С.1530-1534.

* * * * *

ANODIC DISSOLUTION OF THE TITANIUM IN THE SYSTEM $Ti-C-N$ IN HCl AND HNO_3 SOLUTIONS D.I.Kurbatov, L.Yu.Buldakova, E.V.Polyakov, V.A.Gilyaev, A.S.Pichugina

By Voltammetry with carbon paste electroactive electrode was studied anodic dissolution of the carbides, nitrides and carbonitrides of the Titanium in HCl and HNO_3 solutions. Electrochemical dissolution these compounds take place with electrolyte. Diffusion is limiting anodic dissolution in HCl . The formation of the hydrated oxides of the Titanium on the surface is limiting anodic dissolution in HNO_3 .
